

폴리에테르설펜-폴리페닐렌설파이드설펜 블렌딩 고분자를 이용한 음이온교환막의 제조

이 경 한 · 한 주 영 · 유 철 휘 · 황 갑 진[†]

호서대학교 일반대학원 그린에너지공학과
(2019년 5월 16일 접수, 2019년 6월 18일 수정, 2019년 6월 25일 채택)

Preparation of an Anion Exchange Membrane Using the Blending Polymer of Poly(ether sulfone) (PES) and Poly(phenylene sulfide sulfone) (PPSS)

Kyung-Han Lee, Joo-Young Han, Cheol-Hwi Ryu, and Gab-Jin Hwang[†]

Graduate School, Department Green Energy, Hoseo University, Asan City, Chungnam 31499, Korea
(Received May 16, 2019, Revised June 18, 2019, Accepted June 25, 2019)

요 약: 폴리에테르설펜(PES)과 폴리페닐렌설파이드설펜(PPSS)을 블렌딩한 고분자를 이용하여 음이온교환막을 제작하였다. EDXS와 FT-IR 분석으로부터 제작한 음이온교환막이 음이온교환기인 -N-을 갖는다는 것을 확인하였다. 1 mol/L의 황산 용액에서 이온전도도를 측정하였다. 제작한 음이온교환막은 0.015~0.083 S/cm의 이온전도도를 가졌으며, 시판의 음이온교환막인 AFN과 APS의 값과 비교하여 동등 이상의 값을 가졌다. 제작한 음이온교환막의 바나듐 레독스 흐름 전지용 격막으로 사용가능성을 평가하기 위해 각 바나듐 이온의 투과를 측정하였다. 제작한 음이온교환막의 각 바나듐 이온의 투과도는 시판의 양이온교환막인 Nafion 117과 시판의 음이온교환막인 AFN과 비교하여 낮은 값을 가졌다.

Abstract: The anion exchange membrane using the blending polymer of poly(ether sulfone) and poly(phenylene sulfide sulfone) was prepared. It was confirmed by EDXS and FT-IR analysis that the prepared anion exchange membrane had the -N- as an anion exchange group. The ionic conductivity in 1 mol/L H₂SO₄ aqueous solution was measured. The ionic conductivity of the prepared anion exchange membrane was 0.015~0.083 S/cm, and had a high value compared with AFN and APS as a commercial anion exchange membrane. Permeabilities of the vanadium ions through the prepared anion exchange membrane were tested to evaluate the possibility as a separator in vanadium redox flow battery. Vanadium ion permeation rate in the prepared anion exchange membrane had a low value compared with Nafion 117 as a commercial cation exchange and AFN as a commercial anion exchange membrane.

Keywords: ion exchange membrane, anion exchange membrane, ionic conductivity, redox-flow battery, vanadium permeability

1. 서 론

최근, 음이온교환막(AEM, anion exchange membrane)은 도금산업에서 유용한 금속의 회수 및 해수 담수화 등을 위한 전기투석(ED, electrodialysis)[1-4], 연료전지 자동차를 위한 연료전지(FC, fuel cell)[5-11], 염분차 발전을 위한 역전기투석(REDD, reverse electrodialysis)[12], 전

기 에너지의 저장을 위한 레독스 흐름 전지(RFB, redox flow battery)[13-19], 수소제조를 위한 수전해(WE, water electrolysis)[20,21] 등에 넓게 사용되고 있으며 연구 개발이 활발히 진행되고 있다.

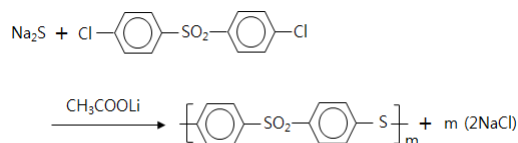
연료전지, 수전해, 레독스 흐름 전지와 같은 에너지 전환 및 에너지 저장 장치에 사용되는 AEM은 음이온을 선택투과시킴과 동시에 양극 반응과 음극 반응을 분

[†]Corresponding author(e-mail: gjhwang@hoseo.edu, <http://orcid.org/0000-0002-8350-8154>)

리하는 역할을 담당하여야 하며 장치의 장기적 안정성을 위해 높은 기계적 강도를 가져야 한다[18,19]. 일반적으로 높은 이온교환용량(IEC, ion exchange capacity)을 갖는 AEM은 높은 이온 전달 속도를 달성할 수 있지만, 물의 팽윤에 따른 기계적 물성이 감소하게 된다[1]. 높은 이온교환기 함량에 의한 AEM의 물 팽창과 연료전지, 수전해 또는 레독스 흐름 전지의 셀 스택 내부에서의 장치 어셈블리와 유체에 의한 압력 상승은 막에 크랙을 형성하고 확대시킬 수 있다[17]. 이러한 미세 균열은 전해액을 누출시켜 배터리 또는 전지의 용량 감소를 가져올 수 있다. 최근, AEM의 분자구조를 블록 공중합체로 형성함으로써 이온 그룹이 없는 폴리머 부분의 응집력으로 막의 팽윤을 조절함으로써 AEM에서의 물 팽창에 따른 기계적 물성의 저하를 방지할 수 있다고 보고되고 있다[1,22,23].

태양광, 풍력 등 재생에너지를 이용하는 발전은 에너지 밀도가 낮고, 간헐적이기 때문에 원활한 전력의 공급 및 운전을 위해 대용량 전력저장 기술이 필요하며, RFB는 그중의 하나로 연구가 활발히 진행되고 있다. 특히, 활물질로 바나듐을 사용하는 바나듐 레독스 흐름 전지(VRFB, vanadium redox flow battery)는 재생에너지의 원활한 전력공급과 부하 평준화, 비상용 전력을 위한 전력저장 시스템으로 연구가 진행되고 있다[24,25]. VRFB에 사용되는 AEM은 iR 손실에 의한 전압효율의 저하를 방지하기 위해 낮은 막 저항 또는 높은 이온전도도를 가져야 하며, 전해액으로 사용되는 4가지 바나듐 이온(V^{2+} , V^{3+} , VO^{2+} , VO_2^+)이 막을 통해 상대 전극으로 이동하여 자기 방전함으로써 발생하는 전류효율의 저하를 방지하기 위해 각 바나듐 이온의 투과도가 낮아야 한다. 또한 산화제로도 사용되는 5가 바나듐이온에 대한 내구성이 높아야 하며, 가격도 낮아야 한다[26]. 이러한 목적으로 많은 연구자들이 VRFB용 AEM에 대한 연구를 진행하고 있지만, 4가지 바나듐 이온의 투과도에 대한 연구결과는 많지 않다[13-17].

본 연구에서는 내산화성 및 내열성이 뛰어난 엔지니어링 플라스틱의 일종인 폴리에테르설폰(PES, poly(ether sulfone))과 폴리페닐렌설파이드설폰(PPSS, poly(phenylene sulfide sulfone))을 블렌딩한 폴리머(PES-PPSS)를 이용하여 클로로메틸화와 아민화에 의해 음이온교환막을 제작하였다. 또한 제작한 AEM의 이온전도도, 이온교환용량, 함수율과 같은 막 특성을 측정하였으며, 각 바나듐 이온의 투과도를 측정하여 VRFB용 음이온교환막



Scheme 1. Preparation reaction of PPSS.

으로 사용가능한지를 평가하였다.

2. 실험

2.1. PES-PPSS 음이온교환막의 제조

2.1.1. PES-PPSS 블렌딩 고분자의 제조

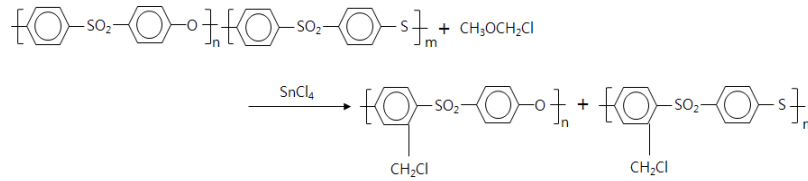
PES-PPSS 블렌딩 고분자는 다음과 같이 제조하였다.

16 g의 4,4'-dichlorodiphenylsulfone (DCDPS)를 반응기에 넣고, 120 mL의 유기용매인 1-methyl-2-pyrrolidone (NMP)로 용해시키고, 4.6 g의 sodium sulfide hydrate (SSH)와 6.1 g의 촉매인 lithium acetate dehydrate (LAD)를 넣어, 100°C와 질소분위기하에서 1 hr 동안 교반하면서 중합시켰다(Scheme 1). 여기에 13.2 g의 폴리에테르설폰(PES, Sigma aldrich Co., pellets type)을 첨가하고, 질소가스를 흘려주면서 160°C까지 승온 시킨 후, 160°C에서 4 hr 동안 블렌딩시켰다. 블렌딩이 완료되는 시점에 반응정지제인 3-chloro-2-methyl-1-propene (CMP)를 서서히 주입하여 반응을 정지시켰다. 반응이 정지된 후 생성된 NaCl, 미 반응물과 과량의 반응정지제를 제거하기 위해 증류수와 메탄올을 이용하여 세척하였으며, 세척한 반응물은 메탄올에 24 hr 이상 침적시켜 남은 미 반응물 및 불순물을 제거하였다. 침적물은 50°C에서 30 min 건조한 후 실온에서 12 hr 이상 건조하여 PES-PPSS 블렌딩 고분자를 얻었다.

2.1.2. 클로로메틸화

제조한 PES-PPSS 블렌딩 고분자에 음이온교환기인 아민기를 도입하기 위해 클로로메틸화(chloromethylation)를 다음과 같이 진행하였다.

52 wt.%의 제조한 PES-PPSS 블렌딩 고분자, 31 wt.%의 chloromethyl methyl ether (CMME), 10 wt.%의 촉매인 tin(II) chloride dihydrate (TCD)를 반응기에 넣고, 50 mL의 1,1,2,2-tetrachloroethane (TCE)로 용해시킨 후, 110°C에서 약 4 hr 동안 반응시켰다. 반응이 완료된 후 미 반응물과 불순물을 제거하기 위해 증류수와 메탄올을 이용하여 세척하였으며, 세척한 반응물은 메탄올에 24



Scheme 2. Reaction of chloromethylation.

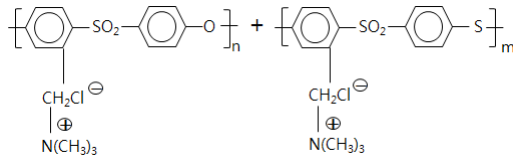


Fig. 1. Molecular structure of the prepared anion exchange membrane.

hr 이상 침적시켰다. 침적물은 50°C에서 10 min 건조하여 클로로메틸화된 PES-PPSS (Scheme 2)를 얻었다.

2.1.3. 아민화와 음이온교환막의 제작

클로로메틸화된 PES-PPSS (CBCP)에 음이온교환기인 아민기의 도입은 다음과 같이 진행하였다.

2 g의 클로로메틸화된 PES-PPSS를 10 mL의 TCE로 용해시킨 후, 110°C에서 교반하면서 trimethylamine (TMA)를 CBCP와 무게비로 1 : 1이 되도록 첨가한 후 약 4 hr 동안 반응시켰다. 아민화된 용액을 닥터블레이드를 이용하여 캐스팅한 후 드라이 오븐을 이용하여 110°C에서 1 hr 동안 건조하여 Fig. 1과 같은 분자구조를 갖는 음이온교환막을 얻었다.

제작한 음이온교환막은 scanning electron microscope (SEM, FFI Co., Quanta 200 model)을 이용하여 표면과 단면을 분석하였으며, energy dispersive X-ray spectroscopy (EDXS, Bruker Co., Quantax EDS system)를 활용하여 20 keV에서 막 내부의 원소분석을 진행하였다. 또한 fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR, Jacso Co., 4100 model)를 이용하여 600~4,000 cm⁻¹의 파장범위에서 음이온교환기의 도입여부를 확인하였다.

2.2. 막 특성 측정

2.2.1. 막 저항

막 저항은 Fig. 2의 장치와 1 M (mol/L) 황산 수용액을 이용하여 측정하였다.

1 M H₂SO₄ 수용액에서의 막 저항은 실온과 1~100 kHz의 주파수에서 LCR미터(Furuka Co. PM-6304)를 이

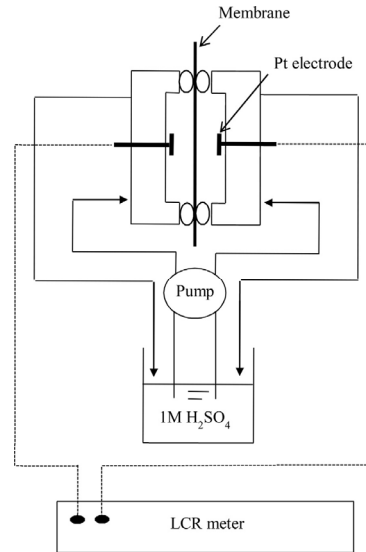


Fig. 2. Measuring equipment of membrane resistance in 1 M (mol/L) H₂SO₄ aq. solution.

용하여 측정하였다. 막 저항은 식 (1)로부터 계산하였다. 막의 유효면적은 0.75 cm²이다.

$$R = (R_1 - R_2) \times S \quad (1)$$

여기서, R 은 막 저항($\Omega \cdot \text{cm}^2$), R_1 은 막을 주입했을 때의 저항(Ω), R_2 는 막을 주입하지 않았을 때의 저항(Ω), S 는 막의 유효면적이다.

이온전도도(IC, ionic conductivity)는 식 (2)로부터 계산하였다.

$$IC = \frac{1}{R} \times t \quad (2)$$

여기서, IC 는 이온전도도(S/cm), R 은 막 저항($\Omega \cdot \text{cm}^2$), t 는 막의 두께(mm)이다.

2.2.2. 이온교환용량

이온교환용량(IEC, ion exchange capacity)은 다음과 같이 측정하였다.

제작한 음이온교환막을 증류수에 하루 정도 침적시킨 후, 1 M NaOH 수용액에 2일 동안 재침적 시킴으로써 막을 OH기를 갖는 상태로 전환하였다. 이때 1 M NaOH 수용액은 4 hr마다 교환하였다. 다음으로 막을 증류수로 세척한 후, 4 hr 동안 증류수 침적시켜 알칼리를 대부분 제거할 수 있도록 하였다. 막은 휴지로 가볍게 물기를 제거한 후, 30 mL의 0.01M HCl 수용액에 24 hr 동안 침적시켰다. 이온교환용량은 이 용액을 산-염기 적정함으로써 측정하였다.

제작한 음이온교환막의 이온교환용량은 식 (3)에 의해 계산하였다.

$$IEC = \frac{(M_{0,HCl} - M_{E,HCl})}{W} \quad (3)$$

여기서 IEC는 이온교환용량(meq./g-membrane), $M_{0,HCl}$ 은 적정 전 HCl의 몰(mol), $M_{E,HCl}$ 은 적정 후 HCl의 몰(mol), W 는 막의 건조 질량(g)이다.

2.2.3. 함수율

이온교환용량 측정이 끝난 막을 24 hr 동안 증류수에 침적시키고, 막을 꺼내 휴지로 표면의 물기를 가볍게 제거한 후, 적은 상태에서의 막의 질량을 측정하였다. 다음으로 이 막을 드라이 오븐을 이용하여 60°C에서 막의 중량이 변하지 않을 때까지 건조하였다.

함수율(WC, water content)은 식 (4)에 의해 계산하였다.

$$WC = \frac{(W_B - W_A)}{W_B} \times 100 \quad (4)$$

여기서, WC는 함수율(%), W_B 는 막의 젖은 질량(g), W_A 는 막의 건조 질량(g)이다.

고정이온 농도는 이온교환용량과 함수율 값을 활용하여 식 (5)에 의해 계산하였다.

$$FIC = \frac{IEC}{WC} \quad (5)$$

여기서, FIC는 고정이온 농도(meq./g-H₂O), IEC는 이

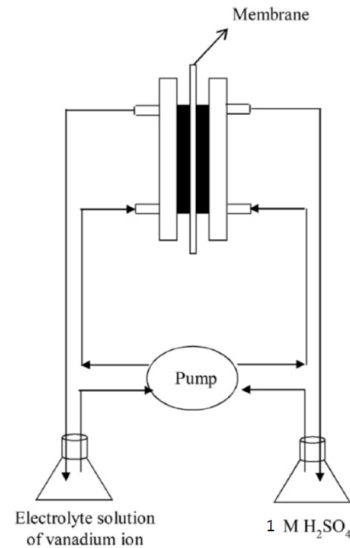


Fig. 3. Equipment used for the measurement of the permeability of each vanadium ion through the prepared anion exchange membrane.

온교환용량(meq./g-membrane), WC는 함수율(%)이다.

2.3. 바나듐 이온의 막 투과도 측정

막을 통한 바나듐 이온의 투과도는 Fig. 3의 장치를 활용하여 측정하였다.

한쪽의 삼각 플라스크에는 1 M 황산 수용액을 넣고, 다른 한쪽의 삼각 플라스크에는 각 바나듐 이온 수용액을 넣었다. 4가(V²⁺) 바나듐 이온 수용액은 1 M VOSO₄를 1 M H₂SO₄ 용액에 용해시켜 제조하였다. 3가(V³⁺)와 5가(VO₂⁺) 바나듐 이온 수용액은 4가 바나듐 이온 수용액을 전해-환원하여 제조하였다. 또한 2(V²⁺)가 바나듐 이온 수용액은 3가 바나듐 이온 수용액을 전해-환원하여 제조하였다. 각 삼각 플라스크의 용액 양은 50 mL로 하였다. 두 용액을 실온에서 막으로 분리된 셀을 통해 순환시켰다. 막의 유효면적은 40 cm²이었다. 5, 15, 30, 60 및 180 min에 5 mL의 샘플을 황산용액이 있는 삼각 플라스크로부터 채취하였다. 채취한 샘플에 있는 바나듐은 ultraviolet-visible (UV-vis) 분광 광도계를 이용하여 분석했다.

바나듐 이온의 투과도는 식 (6)에 의해 계산하였다.

$$P = \frac{LV_B}{A} \times \frac{C_B(t)}{C_A(t-t_0)} \quad (6)$$

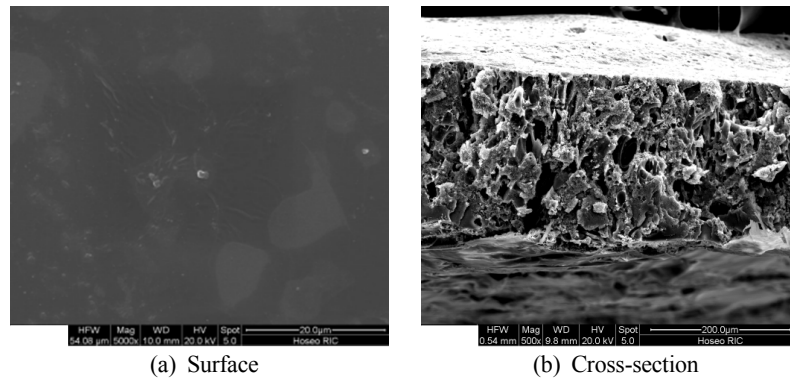
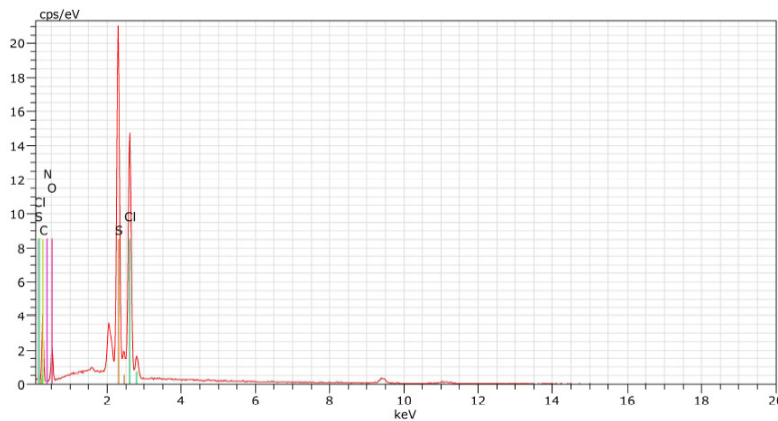


Fig. 4. Morphology of the surface and cross-section of the prepared anion exchange membrane obtained with a SEM.



Element	Weight (%)	Atomic (%)
C	48.41	64.67
S	16.18	8.10
O	16.00	16.05
Cl	15.94	7.21
N	3.47	3.97
Total	100.00	100.00

Fig. 5. EDXS analysis of the prepared anion exchange membrane.

여기서 P 는 투과도(cm^2/min), L 은 막의 두께(mm), A 는 막의 면적(cm^2), V_B 는 황산수용액의 체적(cm^3), C_B 는 일정 시간 후 황산용액에 있는 바나듐 이온의 농도(mol), C_A 는 바나듐 이온 용액에서의 바나듐 이온의 농도(mol), t 는 시간(min)이다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 제작한 음이온교환막의 모폴로지

Fig. 4는 제작한 음이온교환막의 SEM으로 측정된 표면과 단면을 나타낸다.

제작한 음이온교환막은 마이크로 기공이 없는 표면을 가지며 마이크로미터 캘리퍼(micrometer caliper)로 측정된 두께는 110~280 μm 이었다. 단면을 보면 기공이 보이나 이 기공들은 채널이 닫혀 있기 때문에 수용액들은 통과하지 못할 것으로 판단된다.

Fig. 5는 제작한 음이온교환막의 EDXS 측정 결과를 나타낸다.

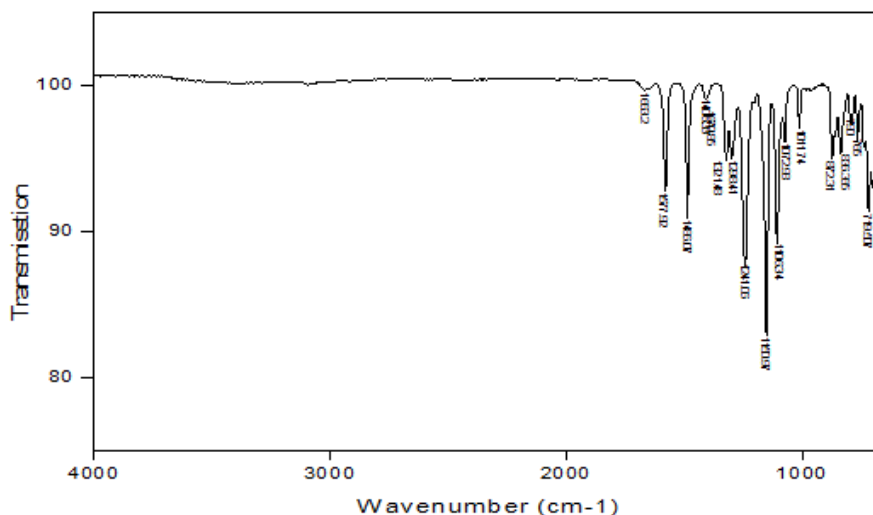
제작한 음이온교환막은 C, S, O, Cl과 N으로 구성되어 있으며, 원자 비율은 C는 64.67%, S는 8.10%, O는 16.05%, Cl은 7.21%, N은 3.97%를 가지고 있다. Fig. 5를 보면 알 수 있듯이, 제작한 음이온교환막에는 PES 고분자 구조에 있는 -O-, PPSS 고분자 구조에 있는 -S-, 클로로메틸화에 따른 -Cl-과 아민화에 따른 -N-이 막의 고분자 구조에 결합되어 있다. EDXS의 분석 결과로부터 제작한 음이온교환막은 음이온교환기를 가지고 있음을 확인할 수 있었다.

Fig. 6은 FT-IR로 측정된 제작한 음이온교환막의 IR 스펙트럼을 나타낸다.

제작한 음이온교환막의 IR 스펙트럼의 투과율 값은 719.5 cm^{-1} 에서 C-Cl의 신축진동, 765 cm^{-1} , 1,011.7 cm^{-1} , 1,072.9 cm^{-1} 과 1,150.9 cm^{-1} 에서 하나의 치환기를 가지는 벤젠환의 면의 변각진동, 1,486 cm^{-1} 에서 CH_3 -N의 CH_3 대칭 변각진동, 1,406 cm^{-1} 에서 CH_3 -NH의 굽힘진동, 1,577.9 cm^{-1} 에서 벤젠 및 그 유도체의 면내 골격진동을 보이고 있다. FT-IR의 분석 결과로부터 제작한 음

Table 1. Membrane Resistances and Ionic Conductivities of the Prepared Anion Exchange Membrane and Commercial Membrane Measured in 1 M H₂SO₄ Solution

Membrane name		Thickness (μm)	Membrane resistance (Ω · cm ²)	Ionic conductivity (S/cm)
Prepared anion exchange membrane	PAEM-1	110	0.72	0.015
	PAEM-2	280	0.34	0.083
Commercial anion exchange membrane	APS (Asahikasei Co.)	220	0.57	0.037
	AFN (ASTOM Co.)	120	0.40	0.03

**Fig. 6.** IR spectra of the prepared anion exchange membrane obtained by FT-IR.

온교환막은 음이온교환기인 아민의 진동을 보이고 있음을 확인할 수 있었다.

3.2. 제작한 음이온교환막의 막 특성

Table 1은 제작한 음이온교환막과 시판의 음이온교환막의 막 저항과 이온전도도를 나타낸다.

제작한 음이온교환막의 이온전도도는 PAME-1에서 0.015 S/cm, PAME-2에서 0.083 S/cm를 보였다. 시판의 음이온교환막의 이온전도도는 APS에서 0.037 S/cm, AFN에서 0.03 S/cm를 보였다.

제작한 음이온교환막과 시판의 음이온교환막의 이온전도도는 PAME-1 < AFN < APS < PAME-2의 순서로 높은 값을 보였다. 이 결과로부터 제작한 음이온교환막은 시판의 음이온교환막과 비교하여 이온전도도 면에서 동등 이상의 성능을 가지고 있음을 알 수 있었다.

Table 2는 제작한 음이온교환막과 시판의 음이온교환막의 이온교환용량과 함수율을 나타낸다.

제작한 음이온교환막의 이온교환용량은 PAME-1에서 6.05 meq./g-membrane, PAME-2에서 5.89 meq./g-membrane를 보였다. 시판의 음이온교환막의 이온교환용량은 APS에서 0.78 meq./g-membrane, AFN에서 0.79 meq./g-membrane를 보였다. 함수율은 PAME-1에서 30.8%, PAME-2에서 40.0%, APS에서 60.3%, AFN에서 49.8%를 보였다. 고정이온 농도는 PAME-1에서 19.7 meq./g-H₂O, PAME-2에서 14.7 meq./g-H₂O, APS에서 1.29 meq./g-H₂O, AFN에서 1.58 meq./g-H₂O를 보였다.

제작한 음이온교환막과 시판의 음이온교환막의 이온교환용량은 APS ≒ AFN < PAME-2 < PAME-1의 순서로, 함수율은 PAME-1 < PAME-2 < AFN < APS의 순서로, 고정이온 농도는 APS < AFN < PAME-2 < PAME-1의 순서로 높은 값을 보였다.

제작한 음이온교환막의 이온교환용량과 고정이온 농도는 시판의 음이온교환막과 비교하여 높은 값을 보이고 있으며, 함수율은 시판의 음이온교환막과 비교하여

Table 2. Ion Exchange Capacities and Water Contents of the Prepared Anion Exchange Membrane and Commercial Membrane

Membrane name		IEC (meq./g-membrane)	Water content (%)	Fixed ion concentration (meq./g-H ₂ O)
Prepared anion exchange membrane	PAEM-1	6.05	30.8	19.7
	PAEM-2	5.89	40.0	14.7
Commercial anion exchange membrane	APS (Asahikasei Co.)	0.78	60.3	1.29
	AFN (ASTOM Co.)	0.79	49.8	1.58

Table 3. Vanadium ion permeability in the Nafion 117, AFN, PAME-2 membrane

Membrane		Permeability of vanadium ions $\times 10^{-6}$ (cm ² /min)			
Name	Type	V ²⁺	V ³⁺	VO ²⁺	VO ₂ ⁺
Nafion 117	Cation	1.86	2.33	6.04	2.65
AFN	Anion	1.03	1.72	5.90	8.09
PAME-2	Anion	1.08	1.25	0.28	0.43

약간 낮은 값을 보이고 있다.

서론에서 설명한 바와 같이 일반적으로 높은 이온교환용량을 갖는 AEM은 높은 이온 전달 속도를 달성할 수 있지만, 물의 팽윤에 따른 기계적 물성이 감소한다고 알려져 있다. 따라서 제작한 음이온교환막에서 이러한 현상을 확인하기 위해 향후 황산 수용액에서의 시간에 따른 막 특성 변화를 측정하는 내구성과 이에 따른 기계적 강도 변화에 대한 연구가 필요하다고 판단된다.

3.3. 제작한 음이온교환막의 바나듐 이온 투과도

각 바나듐 이온(V²⁺, V³⁺, VO²⁺, VO₂⁺)의 투과도는 시판의 양이온교환막인 Nafion 117, 시판의 음이온교환막인 AFN과 제작한 음이온교환막인 PAME-2를 이용하여 측정하였다.

Table 3은 Nafion 117, AFN, PAME-2막에서 각 바나듐 이온의 투과도를 나타낸다.

양이온교환막인 Nafion 117막에서 각 바나듐 이온의 투과도는 2가 바나듐 이온(V²⁺)의 경우 1.86×10^{-6} cm²/min, 3가 바나듐 이온(V³⁺)의 경우 2.33×10^{-6} cm²/min, 4가 바나듐 이온(VO²⁺)의 경우 6.04×10^{-6} cm²/min, 5가 바나듐 이온(VO₂⁺)의 경우 2.65×10^{-6} cm²/min를 보였다.

음이온교환막인 AFN막에서 각 바나듐 이온의 투과도는 2가 바나듐 이온(V²⁺)의 경우 1.03×10^{-6} cm²/min, 3가 바나듐 이온(V³⁺)의 경우 1.72×10^{-6} cm²/min, 4가 바나듐 이온(VO²⁺)의 경우 5.90×10^{-6} cm²/min, 5가 바

나듐 이온(VO₂⁺)의 경우 8.09×10^{-6} cm²/min를 보였다.

제작한 음이온교환막인 PAME-2막에서 각 바나듐 이온의 투과도는 2가 바나듐 이온(V²⁺)의 경우 1.08×10^{-6} cm²/min, 3가 바나듐 이온(V³⁺)의 경우 1.25×10^{-6} cm²/min, 4가 바나듐 이온(VO²⁺)의 경우 0.28×10^{-6} cm²/min, 5가 바나듐 이온(VO₂⁺)의 경우 0.43×10^{-6} cm²/min를 보였다.

Table 3을 보면 알 수 있듯이, 음이온교환막인 AFN의 바나듐 이온의 투과도는 5가 바나듐 이온을 제외하고 양이온교환막인 Nafion 117보다 낮은 값을 가졌다. 또한 제작한 음이온교환막인 PAME-2막의 바나듐 이온의 투과도는 4가지 바나듐 이온에서 Nafion 117보다 낮은 값을 가졌다. 일반적으로 각 바나듐 이온의 투과도는 양이온교환막과 비교하여 음이온교환막이 낮은 값을 갖는다고 알려져 있으며, 이러한 현상은 높은 바나듐 농도와 황산 수용액에서 크게 나타날 것이다[18,25].

2가, 3가, 4가 바나듐 이온의 투과도는 Nafion 117 > AFN > PAME-2의 순서로, 5가 바나듐 이온의 투과도는 AFN > Nafion 117 > PAME-2의 순서로 낮은 값을 보였다. 또한 제작한 음이온교환막인 PAME-2의 바나듐 이온의 투과도는 Nafion 117과 비교하여 2가와 3가 바나듐 이온의 경우 약 1/2의 값을, 4가 바나듐 이온의 경우 약 1/30의 값을, 5가 바나듐 이온의 경우 약 1/6의 값을 보였다. 제작한 음이온교환막의 각 바나듐 이온의 투과도는 시판의 양이온교환막인 Nafion 117과 시판의 음이온교환막인 AFN막보다 낮은 값을 가졌다. 이러한

결과로부터, 제작한 음이온교환막은 각 바나듐 이온의 낮은 투과도와 함께 바나듐 레독스 흐름 전지용 격막으로 사용이 가능하며, 바나듐 이온의 투과에 의한 전류효율의 감소를 방지할 수 있을 것으로 판단된다.

4. 결 론

본 연구에서는 내산화성 및 내열성이 뛰어난 엔지니어링 플라스틱의 일종인 폴리에테르설폰(PES, poly(ether sulfone))과 폴리페닐렌설파이드설폰(PPSS, poly(phenylene sulfide sulfone))을 블렌딩시킨 폴리머(PES-PPSS)를 활용하여 클로로메틸화와 아민화에 의해 음이온교환막(AEM)을 제작하였다. 제작한 AEM의 이온전도도와 이온교환용량과 같은 막 특성과 각 바나듐 이온의 투과도를 측정하여 VRFB용 음이온교환막으로 사용가능함을 평가하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) EDXS와 FT-IR 분석에 의해 제작한 음이온교환막에 음이온교환기가 도입되어 있는 것을 확인하였다.

2) 1 M H₂SO₄ 수용액에서 이온전도도를 측정한 결과, 제작한 음이온교환막의 이온전도도는 0.015~0.083 S/cm를 보였으며, 시판의 음이온교환막인 APS와 AFN과 비교하여 이온전도도 면에서 동등 이상의 성능을 가지고 있음을 알 수 있었다.

3) 제작한 음이온교환막의 이온교환용량은 5.89~6.05 meq./g-membrane을 보였으며, 시판의 음이온교환막인 APS와 AFN보다 높은 값을 가졌다.

4) 제작한 음이온교환막(PAME-2)의 바나듐 이온 투과도를 측정한 결과, 2가 바나듐 이온(V²⁺)의 경우 1.08×10^{-6} cm²/min, 3가 바나듐 이온(V³⁺)의 경우 1.25×10^{-6} cm²/min, 4가 바나듐 이온(VO²⁺)의 경우 0.28×10^{-6} cm²/min, 5가 바나듐 이온(VO₂⁺)의 경우 0.43×10^{-6} cm²/min를 보였다.

5) 제작한 음이온교환막(PAME-2)의 바나듐 이온 투과도는 시판의 음이온교환막인 AFN보다 낮은 값을 가졌으며, 시판의 양이온교환막인 Nafion 117과 비교하여 2가와 3가 바나듐 이온의 경우 약 1/2의 값을, 4가 바나듐 이온의 경우 약 1/30의 값을, 5가 바나듐 이온의 경우 약 1/6의 값을 보였다.

6) 이상의 결과로부터, 제작한 음이온교환막은 각 바나듐 이온의 낮은 투과도와 함께 바나듐 레독스 흐름 전지용 격막으로 사용이 가능하며, 바나듐 이온의 투과

에 의한 전류효율의 감소를 방지할 수 있을 것으로 판단된다.

Reference

1. G.-J. Hwang and H. Ohya, "Preparation of anion exchange membrane based on block copolymers. Part I: Amination of the chloromethylated copolymers", *J. Membr. Sci.*, **140**, 195 (1998).
2. M. Khan, C. Zheng, A. N. Mondal, Md. Masem Hossain, B. Wu, K. Emmanuel, L. Wu, and T. Xu, "Preparation of anion exchange membrane from BPPO and dimethylethanolamine for electrodialysis", *Desalination*, **402**, 10 (2017).
3. Y. Liu, S. Yang, Y. Chen, J. Liao, A. Sotto, and J. Shen, "Preparation of water-based anion exchange membrane from PVA for antifouling in the electrodialysis process", *J. Membr. Sci.*, **570**, 130 (2019).
4. S. Doi, M. Yasukawa, Y. Kakihana, and M. Higa, "Alkali stack on anion exchange membranes with PVC backing and binder: Effect on performance and correlation between them", *J. Membr. Sci.*, **573**, 85 (2019).
5. X. Zheng, S. Song, J. Yang, J. Wang, and L. Wang, "4-formyl dibenzo-18-crown-6 grafted polyvinyl alcohol as anion exchange membranes for fuel cell", *Euro. Poly. J.*, **112**, 581 (2019).
6. J. Liu, X. Yan, L. Gao, L. Hu, X. Wu, Y. Dai, and X. Ruan, "Long-branched and densely functionalized anion exchange membranes for fuel cells", *J. Membr. Sci.*, **581**, 82 (2019).
7. Q. Ge, X. Liang, L. Ding, J. Hou, J. Miao, B. Wu, Z. Yang, and T. Xu, "Guiding the self-assembly of hyper-branched anion exchange membranes utilized in alkaline fuel cells", *J. Membr. Sci.*, **573**, 595 (2019).
8. M. Irfan, E. Bakangura, N. U. Afsar, Md. Masem Hossain, J. Ran, and T. Xu, "Preparation and performance evaluation of novel alkaline stable anion exchange membranes", *J. Power. Soc.*, **355**, 171 (2017).

9. B. Eriksson, H. Grimler, A. Carlson, H. Ekstrom, R. W. Lindstrom, G. Lindbergh, and C. Lagergren, "Quantifying water transfer in anion exchange membrane fuel cells", *Int. J. Hydrogen Energy*, **44**, 4930 (2019).
10. J. Hou, X. Wang, Y. Liu, Q. Ge, Z. Yang, L. Wu, and T. Xu, "Witting reaction constructed an alkaline stable anion exchange membrane", *J. Membr. Sci.*, **518**, 282 (2016).
11. C.-H. Woo, "Current patents and papers research trend of fuel cell membrane", *Membr. J.*, **26**(6), 407 (2016).
12. J.-P. Hwang, C.-H. Lee, and Y.-T. Jeong, "Research trends and prospects of reverse electrodialysis membranes", *Membr. J.*, **27**(2), 109 (2017).
13. G. Shukla and V. K. Shahi, "Amine functionalized graphene oxide C16 chain grafted with poly(ether sulfone) by DABCO coupling: Anaion exchange membrane for vanadium redox flow battery", *J. Membr. Sci.*, **575**, 109 (2019).
14. L. Zeng, T. S. Zhao, L. Wei, H. R. Jiang, and M. C. Wu, "Anion exchange membranes for aqueous acid-based redox flow batteries: Current status and challenges", *Applied Energy*, **233**, 622 (2019).
15. J.-M. Lee, M.-S. Lee, K.-S. Nam, J.-D. Jeon, Y.-G. Yoon, and Y.-W. Choi, "A study on the effect of different functional groups in anion exchange membranes for vanadium redox flow batteries", *Membr. J.*, **27**(5), 415 (2017).
16. D.-J. Kim and S.-Y. Nam, "Research trend of polymeric ion-exchange membrane for vanadium redox flow battery", *Membr. J.*, **22**(5), 285 (2012).
17. J. Hou, Y. Liu, Y. Liu, L. Wu, Z. Yang, and T. Xu, "Self-healing anion exchange membrane for pH 7 redox flow batteries", *Chem. Eng. Sci.*, **201**, 167 (2019).
18. G.-J. Hwang, S.-W. Kim, D.-M. In, D.-Y. Lee, and C.-H. Ryu, "Application of the commercial ion exchange membrane in the all-vanadium redox flow battery", *J. Ind. Eng. Chem.*, **60**, 360 (2018).
19. H.-S. Choi, Y.-H. Oh, C.-H. Ryu, and G.-J. Hwang, "Characteristics of the all-vanadium redox flow battery using anion exchange membrane", *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.*, **45**, 2920 (2014).
20. G.-J. Hwang, S.-G. Lim, S.-Y. Bong, C.-H. Ryu, and H.-S. Choi, "Preparation of anion exchange membrane using polyvinyl chloride (PVC) for alkaline water electrolysis", *Korean J. Chem. Eng.*, **32**(9), 1896 (2015).
21. H. Ito, N. Kawaguchi, S. Someya, T. Munakata, N. Miyazaki, M. Ishida, and A. Nakano, "Experimental investigation of electrolytic solution for anion exchange membrane water electrolysis", *Int. J. Hydrogen Energy*, **43**, 17030 (2018).
22. L. Wang and M. A. Hickner, "Highly ordered ion-conducting block copolymers by hydrophobic block modification", *J. Mater. Chem. A*, **4**, 31 (2016).
23. X. Dong, S. Hou, H. Mao, J. Zheng, and S. Zhang, "Novel hydrophilic-hydrophobic block copolymer based on cardo poly(arylene ether sulfone)s with bis-quaternary ammonium moieties for anion exchange membranes", *J. Membr. Sci.*, **518**, 31 (2016).
24. G.-J. Hwang and H. Ohya, "Preparation of cation exchange membrane as a separator for the all-vanadium redox flow battery", *J. Membr. Sci.*, **120**, 55 (1996).
25. G.-J. Hwang and H. Ohya, "Crosslinking of anion exchange membrane by accelerated electron radiation as a separator for the all-vanadium redox flow battery", *J. Membr. Sci.*, **132**(1), 55 (1997).
26. J.-G. Kim, S.-H. Lee, S.-I. Choi, C.-S. Jin, J.-C. Kim, C.-H. Ryu, and G.-J. Hwang, "Application of Psf-PPSS-TPA composite membrane in the all-vanadium redox flow battery", *J. Ind. Eng. Chem.*, **16**, 756 (2010).